Ueber

Schwefelderivate

substituirter aromatischer Hydrazine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Josef Klieeisen

diplomirtem technischen Chemiker aus Wartha (Schlesien).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0065

Einleitung.

Noch bis in die Mitte unseres Jahrhunderts unterschied man streng die organische Chemie von der anorganischen, indem man glaubte, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen ihnen bestände, weil es lange Zeit nicht gelingen wollte, die dem Pflanzen- und Thierreich eigenthümlichen Substanzen aus den Elementen synthetisch darzustellen. Trotzdem aber heute in Folge der zahlreichen organischen Synthesen derartige Anschauungen nicht mehr existiren, hat man dennoch die Trennung der beiden Gebiete, der organischen und anorganischen Chemie, beibehalten. Hierfür sind heute aber lediglich Zweckmässigkeitsgründe massgebend, während dies anfangs auf Grund mehr oder weniger gezwungener, später als unrichtig erkannter Definitionen geschah.

Während man alle Verbindungen, welche Kohlenstoff enthalten, der organischen Chemie zurechnet, sind namentlich in den letzten Jahrzehnten durch die Arbeiten der Chemiker Verbindungen entdeckt worden, welche zwar, weil kohlenstoffhaltig, diesem Gebiete angehören, ihrem ganzen Interesse jedoch der anorganischen Chemie nahestehen und auch nur zur näheren Charakterisirung des mit dem organischen Radical verbundenen Elementes dargestellt sind. Diese neue Disciplin, die organisch-an-

organische Chemie, welche jetzt schon einen ziemlichen Umfang hat und täglich durch neue interessante Entdeckungen bereichert wird, besteht, wie bereits angedeutet, darin, dass man organische Radicale in das Molekül anorganischer Verbindungen einführt. Sie ist für die theoretische Chemie von grossem Interesse und gewinnt als Methode zur Erforschung der Constitution immer mehr an Bedeutung.

Durch Vermittelung derselben ist es möglich geworden, Aufschluss über die Constitution der phosphorigen, selenigen, schwefligen Säure, der Schwefelsäure und anderer Verbindungen zu erhalten. Hervorragende Dienste hat das Studium dieser anorganisch-organischen Richtung ferner geleistet zur Entscheidung über die Werthigkeit einzelner Elemente, indem z. B. dadurch der exacte Beweis für die Fünfwerthigkeit der zur Stickstoffgruppe gehörenden Elemente erbracht ist, während man vorher nur die Dreiwerthigkeit derselben annahm und die Verbindungen, in denen eine höhere Werthigkeit erscheint, wie in NH_4Cl, PCl_5 etc. nur als molekulare Additionen betrachtete.

Schon früher sind organisch-anorganische Verbindungen dargestellt und grösstentheils auch eingehend untersucht worden. So ist es gelungen, Verbindungen organischer Radicale mit den Elementen Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Bor, Silicium, Zink und Blei darzustellen.

Besonders war es A. Michaelis, der auf diesem Gebiete Hervorragendes geleistet hat. In seinem Abhandlungscyklus: „Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe“ [1] stellte er sich die Aufgabe, die Elemente der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi einerseits und Na, Ta und Ni andererseits in die aromatische Reihe einzuführen, um aus den so erhaltenen zahlreichen und meistentheils sehr stabilen Verbindungen Rückschlüsse auf die Natur

[1] Annalen 181, Seite 303.

dieser Elemente machen zu können. Durch die Arbeiten dieses Forschers und einer Reihe seiner Schüler ist nun dieses Gebiet fast vollständig erschlossen worden, und es nehmen die Körper dieser Gruppe eine hervorragende Stellung ein, da dieselben ziemlich vollständig erhalten wurden und höchst interessante Beziehungen zwischen den einzelnen Elementen zeigen.

Durch die Entdeckung der Thionylverbindungen fügte A. Michaelis ein neues Glied zur Kette der organisch-anorganischen Verbindungen hinzu und eröffnete zugleich ein weites Feld für wissenschaftliche Arbeiten.

Bei den Versuchen, welche dieser Forscher 1889[1] anstellte, um Phenylhydrazone zu erhalten, welche statt des Aldehyd- oder Ketonrestes kohlenstofffreie Radicale enthielten, fand er, dass vor allem das zweiwerthige Radical „Thionyl SO“ die Fähigkeit besitzt, an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Amidgruppe in das Molekül des Phenylhydrazins einzutreten.

Zu diesem Zwecke liess er Thionylchlorid auf Phenylhydrazin einwirken und erhielt so einen wohlcharakterisirten, sehr beständigen Körper, das „Thionylphenylhydrazon“ $C_6H_5NH—N:SO$. Der chemische Vorgang wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$3\,C_6H_5NH.NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NH—N:SO + 2\,C_6H_5NH.NH_2,\ HCl.$$

Diese Reaction, die bei anderen primären und secundären unsymmetrischen Hydrazinen ebenfalls vor sich ging, legte den Gedanken nahe, dass auch einfache Amine in gleicher Weise mit Thionylchlorid reagiren würden. In der That fanden auch A. Michaelis und Herz[2], dass das Thionylchlorid in analoger Weise auf die primären Amine sowohl der aromatischen, wie der Fettreihe unter Bildung der entsprechenden Thionylamine einwirkt, so

---

[1] Berl. Ber. XXII, 2228 ff.

[2] Berl. Ber. XXIII 3480, XXIV 745.

das Ersterer nach einer Reihe einschlägiger Arbeiten den Satz[1] aufstellte:

„Die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe sind dadurch charakterisirt, dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen."

Da ich mich im Nachstehenden lediglich mit den Thionyl-Verbindungen einiger substituirter Hydrazine beschäftigen werde, so sei es mir gestattet, etwas näher auf die von A. Michaelis und Ruhl bereits entdeckten Hydrazone einzugehen.

Die bereits oben erwähnte Darstellungsweise der Thionylhydrazone mittels Thionylchlorid in ätherischer Lösung, wobei drei Moleküle Hydrazin nur ein Molekül Hydrazon bilden, ist bis jetzt auf alle dargestellten Hydrazone anwendbar gewesen. Ausserdem haben A. Michaelis und Ruhl[2] noch zwei weitere Verfahren zur Darstellung dieser Körperclasse entdeckt.

Löst man Phenylhydrazin in Benzol und leitet in die auf etwa 75° erwärmte Lösung einen kräftigen Strom von trockenem Schwefeldioxyd, so bildet sich Thionylphenylhydrazon, indem wahrscheinlich das zuerst gebildete Additionsproduct $C_6H_5NH.NH_2,SO_2$ unter Wasseraustritt zerfällt.

Diese Methode hat mehrere Uebelstände. Ist nämlich die Temperatur hierbei zu niedrig, so bildet sich eine weisse krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung: $(C_6H_5NH.NH_2)_2SO_2$, welcher Körper schon von E. Fischer[3] dargestellt und von ihm als Additionsproduct betrachtet wurde, während sich dasselbe nach den Untersuchungen von A. Michaelis[4] als das

[1] Annalen 274, Seite 179.
[2] Annalen 270, Seite 114.
[3] Annalen 190, Seite 125.
[4] Vergl. Ber. XXIV 749.

Hydrazinsalz einer dem Thionylphenylhydrazon entsprechenden Säure:

$$C_6H_5NH-N<\begin{matrix}SOOH\\H\end{matrix}$$

auffassen lässt, wonach es folgende Constitution haben würde:

$$C_6H_5NH-N<\begin{matrix}SOO-NH_3-NH\\H\end{matrix}\diagdown C_6H_5.$$

Bei zu hoher Temperatur dagegen zersetzen sich die Hydrazine durch Schwefeldioxyd unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Phenyldisulfid nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5NH.NH_2 + {}_2SO_2 = (C_6H_5)_2S_2 + 3\,N_2 + 4\,H_2O + C_6H_6.$$

Ausserdem findet dieses Verfahren keine allgemeine Anwendung, da weder die Thionylnaphthylhydrazone, noch die secundären unsymmetrischen Hydrazone sich auf diese Weise bilden liessen; nur einige primäre Hydrazine, wie Phenyl- und p- und o-Tolylhydrazin liessen sich nach dieser Methode in die entsprechenden Thionyl-Verbindungen umwandeln.

Dagegen hat sich zur Gewinnung der Thionylhydrazone die andere Methode, welche in der Wechselwirkung von Thionylanilin auf Hydrazin besteht, als allgemein gültig und auf sämmtliche Glieder dieser Classe, sowohl die primären, als die secundären unsymmetrischen Hydrazine der aromatischen Reihe mit Erfolg anwendbar erwiesen.

Man löst zu diesem Zweck das Hydrazin in Eisessig, fügt Wasser und etwas Alkohol hinzu und schüttelt kräftig mit der molekularen Menge Thionylanilin, worauf sich nach kurzer Zeit das Hydrazon in fester Form ausscheidet, einzelne auch als Oeltröpfchen. Die Wirkung verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5NSO + RNH-NH_2 = RNH-NSO + C_6H_6NH_2.$$

Dieses Verfahren geniesst vor den beiden anderen noch den Vorzug, dass es gestattet, mit kleinen Mengen der Base die Reaction vorzunehmen, indem die Ausbeute nahezu quantitativ ist.

Was die Constitution dieser Thionylhydrazone anbetrifft, so sprach A. Michaelis[1] die Ansicht aus, dass sich die „Thionylgruppe SO“ als Aldehydrest der Anhydroverbindung der schwefligen Säure auffassen liesse, weshalb er auch mit voller Berechtigung den Thionyl-Verbindungen der Hydrazine die Benennung „Thionylhydrazone“ beilegte.

In welcher Weise diese Thionylgruppe mit dem Hydrazinrest verbunden ist, dafür giebt es bei den secundären unsymmetrischen Hydrazinen nur eine Möglichkeit, nämlich dass sich SO mit dem N-Atom der Amingruppe doppelt bindet:

$$\text{z. B. } C_6H_5N{<}\begin{matrix}N:SO\\R,\end{matrix}$$

während man für die primären Amine der Analogie wegen dieselbe Constitutionsformel annimmt, zumal A. Michaelis und Philips[2] bewiesen haben, dass in den organischen Hydrazonen, den Verbindungen von Hydrazinen und Aldehyden, das C-Atom des Aldehydrestes mit dem N-Atom der Amingruppe doppelt gebunden ist, weshalb z. B. dem Aethylidenphenylhydrazin, aus Phenylhydrazin und Acetaldehyd die Formel:

$$C_6H_5NH—N:HC—CH_3$$

und nicht etwa die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N—NH \\ \qquad\quad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\quad HC—CH_3 \end{array}$$

zukommt.

Die Thionylphenylhydrazone sind wohl charakterisirte Verbindungen. Die meisten derselben sind mit Ausnahme von Thionylorthotolylhydrazon, Thionyläthylphenylhydrazon und Thionylbutylphenylhydrazon, die nur als Oele erhalten werden konnten, schön krystallisirende Körper von grosser Beständigkeit, so dass sie z. B. im Gegenzatz zu den

[1] Annal. 270, Seite 110.

[2] Annal. 252, Seite 292.

meisten Thionylaminen von Wasser, worin sie alle unlöslich sind, gar nicht, oder doch nur sehr wenig verändert werden. Ebenso wenig wirken verdünnte Säuren ein, concentrirte dagegen zerlegen sie nach kurzer Zeit in Hydrazinsalz und schweflige Säure. Typisch dagegen für alle Hydrazone ist die Einwirkung von Alkalien:

„Sämmtliche Thionylphenylhydrazone werden durch Natronlauge unter Bildung von freiem Hydrazin und schwefligsaurem Natrium zersetzt."

$$RNH.NSO + 2NaOH = RNH - NH_2 + Na_2SO_3.$$

Eigenthümlich ist das Verhalten des Thionylphenylhydrazons gegen Halogene und Halogenderivate, indem es durch diese in Diazoverbindungen übergeführt wird. Leicht verständlich erscheinen diese Umsetzungen dann, wenn man für das Hydrazon eine isomere labile Form annimmt:

$$C_6H_5N = NS(OH),$$

da diese schon eine Diazo-Verbindung darstellt.

Von Brom wird das Thionylphenylhydrazon in ätherischer Lösung in Diazobenzolperbromid verwandelt, während der Schwefel quantitativ als Schwefelsäure abgespalten wird:

$$C_6H_5NH.N:SO + 3H_2O + 4Br_2 = C_6H_5N:NBr_3 + H_2SO_4 + 5HBr.$$

Von Thionylchlorid wird das Hydrazon bei gewöhnlicher Temperatur unter explosionsartigen Erscheinungen zersetzt, während es sich beim langsamen Eintragen in sorgfältig gekühltes Thionylchlorid unter Entwickelung von Salzsäure und Schwefeldioxyd mit gelber Farbe auflöst. Beim nachherigen Versetzen mit Aether scheidet sich reichlich Diazobenzolchlorid als weisser Niederschlag ab. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N:NS(OH) + SOCl_2 = 2C_6H_5N:NCl + H_2SO_3 + S_2$$
$$H_2SO_3 + SOCl_2 = 2SO_2 + 2HCl.$$

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid wird nicht der Imidwasserstoff des Thionylhydrazons durch Acetyl ersetzt, wie sich erwarten liesse, sondern es wird ebenfalls, wie durch Thionylchlorid, Diazobenzolchlorid gebildet.

Der Versuch wird in der Weise ausgeführt, dass man unter sorgfältiger Kühlung, da sonst die Reaction zu heftig auftritt, das Hydrazon direct mit Acetylchlorid übergiesst, wobei sich jenes in eine amorphe rosafarbene Masse verwandelt, die durch Waschen mit Aether von anhängendem Acetylchlorid befreit wird. Beim nachherigen Lösen dieses Productes in absolutem Alkohol, wobei etwas unreiner Schwefel hinterbleibt, und Versetzen mit überschüssigem Aether fällt Diazobenzolchlorid als schneeweisse flockige Masse aus:

$$C_6H_5N:NS(OH) + CH_3COCl = C_6H_5N:NCl + S + CH_3COOH.$$

Ganz ähnlich verläuft die Reaction mit Phosphortrichlorid, von dem das Hydrazon bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls heftig zersetzt wird. Versetzt man das bei Abkühlung und langsamem Eintragen erhaltene Reactionsproduct mit Alkohol, so fällt auf Zusatz von Aether Diazobenzolchlorid als weisse Masse aus, während der Schwefel mit dem überschüssigen Phosphortrichlorid Phosphorsulfochlorid bildet:

$$3\,C_6H_5N:NS(OH) + PCl_3 = 3\,C_6H_5N:NCl + H_3PO_3 + 3\,S;$$

$$3\,S + 3\,PCl_3 = 3\,PSCl_3.$$

Alle diese Reactionen sind bis jetzt nur auf das Thionylphenylhydrazon allein angewendet worden, und es ist noch nicht untersucht worden, ob die hierbei gewonnenen Resultate allgemeiner Natur sind.

Auf Veranlassung des Herrn Professor A. Michaelis habe ich eine Reihe substituirter aromatischer Hydrazone dargestellt, um das Verhalten derselben experimentell zu untersuchen. Die gewonnenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Metanitrothionylphenylhydrazon und Orthonitrothionylphenylhydrazon.

$C_6H_4NO_2NH.N:SO.$

Die diesen beiden Hydrazonen zu Grunde liegenden Basen, das Meta- und Orthonitrophenylhydrazin stellte ich dar nach der Methode von Bischler[1] durch Diazotiren von Meta- resp. Orthonitranilin in einer Lösung von conc. Salzsäure (sp. G. 1,19) und Reduction mit Zinnchlorür. Nach dem Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff schied sich auf Zusatz von conc. Chlorwasserstoffsäure das salzsaure Salz in reichlicher Menge aus.

Paranitrophenylhydrazin, welches in analoger Weise herzustellen bisher vergeblich versucht worden ist[2], soll sich leicht mit Hülfe von p-nitrodiazobenzolsulfonsauren Salzen gewinnen lassen[3]. Wiederholte Versuche jedoch zur Herstellung dieser Verbindung schlugen fehl, indem stets beim Eintragen der Diazoverbindung in die Natriumsulfitlösung trotz sorgfältigster Kühlung statt der angegebenen dunkelrothen Lösung heftige Zersetzung unter

[1] Ber. XXII. Seite 2809.
[2] Ber. XXII, Seite 2815.
[3] D. R. P. No. 62004, Vergl. auch Ber. 1892 C. Seite 119.

Schäumen eintrat, wobei deutlich ein an Nitrobenzol erinnernder Geruch wahrnehmbar wurde.

Metanitrothionylphenylhydrazon.

$$\text{NH-N:SO}$$

$$\text{NO}_2.$$

Die Darstellung dieses Hydrazons gelingt am besten mit dem von A. Michaelis entdeckten Thionylanilin,[1] welches sich als ein sehr schönes und elegantes, auf alle bisher untersuchten Hydrazine anwendbares Reagens erwiesen hat, um die entsprechenden Thionylverbindungen zu erhalten.

Es wurde das salzsaure Metanitrophenylhydrazin in warmem Wasser gelöst, mit der molekularen Menge essigsauren Natrons und etwas Alkohol versetzt und mit überschüssigem Thionylanilin längere Zeit heftig geschüttelt, bis sich das gebildete Hydrazon in gelben Klumpen abschied. Das überschüssige Thionylanilin blieb in Alkohol, das durch die Wechselwirkung entstandene Anilin als essigsaures Salz in Wasser gelöst.

Eine geringe dabei auftretende Zersetzung machte sich durch den Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Die Reaction verlief nach der Gleichung:

$$C_6H_4NO_2NH.NH_2 + C_6H_5N:SO = C_6H_5NH_2 + C_6H_4NO_2NH.N:SO.$$

Das abfiltrirte und mit kaltem Wasser längere Zeit gewaschene Hydrazon war schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin, leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol. Aus letzterem schieden sich beim Erkalten feine verfilzte hellgelbe Nädelchen aus, die eine sehr

[1] Ber. XXIV, 745.

voluminöse Masse bildeten, bei 185° schmolzen und geruchlos waren.

Analyse.

a) 0,2483 g Substanz gaben mit Brom und Wasser im Rohr bei 150° oxydirt 0,2860 g $BaSO_4$, entsprechend 15,8 % Schwefel.

b) 0,2392 g Substanz gaben 0,2778 g $BaSO_4$, entsprechend 15,97 % Schwefel.

0,2244 g Substanz gaben 41,5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 759 mm, entsprechend 21,33 % Stickstoff.

Berechnet für: $C_6H_4NO_2NH.NSO$	Gefunden:	
% S 16,08	a) 15,8	b) 15,97
% N 21,1	21,33.	

Gegen Wasser erwies sich das Hydrazon sehr beständig, indem es selbst bei längerem Kochen damit nicht zersetzt wurde. Säuren griffen es erst beim Erhitzen oder in concentrirter Form unter Entwickelung von Schwefeldioxyd an. Dagegen wurde es von Natronlauge leicht zerstört; es löste sich darin mit gelber Farbe auf, bald aber trat Trübung ein, indem sich durch Wasseraufnahme Nitrophenylhydrazin und Schwefeldioxyd bildete, welch' letzteres sich mit der Natronlauge zu schwefligsaurem Natron verband. Beim Uebersättigen mit Schwefelsäure trat der Geruch nach Schwefeldioxyd deutlich hervor, eine Reaction, die sämmtlichen Thionylhydrazonen gemeinsam ist und zur Erkennung derselben dient:

$$C_6H_4NO_2NHNSO + 2\,NaOH = C_6H_4NO_2NH.NH_2 + Na_2SO_3.$$

In Natriumcarbonat löste sich die Verbindung in der Kälte fast gar nicht, nahe am Sieden jedoch mit schöner rother Farbe. Die Lösung war auch nach längerem Stehen noch klar und gab mit Essigsäure keine Fällung, ebenso wenig mit anderen Säuren. Es liess sich daher nicht constatiren, in welcher Form der ursprüngliche Körper in dieser Lösung enthalten war.

Beim Uebergiessen des in Aether suspendirten Hydrazons mit einer ätherischen Bromlösung fand eine langsame Gasentwickelung statt, die nach etwa 24 Stunden beendet war. Das Hydrazon hatte sich dabei in eine feinkrystallinische ziegelrothe Masse verwandelt, die mit Aether ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet bei 82° unter gleichzeitiger Zersetzung schmolz. Im Reagensglase erhitzt, verpuffte sie heftig.

Analyse.

0,2023 g angewandter Substanz gaben 0,2912 Bromsilber, entsprechend 61,24 % Brom.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4NO_2N:NBr_3$	
% Br 61,54 %	61,24 %

Das erhaltene Product war also:

Metanitrodiazobenzolperbromid

und erwies sich als identisch mit der bereits von Griess[1] aus salpetersaurem Diazonitrobenzol dargestellten Verbindung.

Da sämmtlicher Schwefel hierbei in Form von Schwefelsäure abgespalten wird, so kann dieses Verfahren mit Vortheil zur quantitativen Bestimmung des Schwefels angewendet werden, wie das A. Michaelis[2] für das Thionylphenylhydrazon bewiesen hat.

Von Thionylchlorid wurde das Hydrazon bei gewöhnlicher Temperatur, abweichend vom Thionylphenylhydrazon, nicht angegriffen, während es sich beim Erhitzen unter Aufbrausen und Entwickelung von Schwefeldioxyd und Salzsäure zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit löste. Beim Versetzen mit Aether schied sich ein weisser krystallinischer Körper aus, der sich fest an die Gefässwandungen ansetzte und mit mechanischen Mitteln entfernt werden musste.

[1] Jahresbericht d. Chem. G. 1866, Seite 456.

[2] Berl. Berichte XXII, 2228.

Der im Exsiccator getrocknete, äusserst hygroskopische Körper erwies sich nach seiner Explodirbarkeit und seinen sonstigen Eigenschaften als

Metanitrodiazobenzolchlorid,

was auch durch eine Chlorbestimmung bestätigte wurde: 0,1595 g angewandte Substanz gaben 0,1242 Ag Cl, entsprechend 19,24 % Chlor.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4NO_2N:NCl$	
% Cl 19,13	19,24.

Die nämliche Verbindung konnte ich durch Einwirkung von Acetylchlorid und Phosphortrichlorid auf Metanitrothionylphenylhydrazon nach der von A. Michaelis und Ruhl[1] für das Thionylphenylhydrazon beschriebenen und eingangs erwähnten Methode nicht erhalten. In der Kälte nämlich wirkten diese Reagentien auf das Hydrazon gar nicht ein; erst beim Erhitzen erfolgte Einwirkung. Doch konnte aus der Lösung weder durch Aether, noch sonst ein Reagens eine feste Ausscheidung erzielt werden. Beim Verdunsten der mit Acetylchlorid behandelten Lösung blieb ein geringer fester Rückstand zurück, der wahrscheinlich eine höher acetylirte Verbindung darstellte, wegen seiner geringen Menge aber nicht weiter untersucht werden konnte. Die durch Behandlung mit Phosphortrichlorid entstandene und im luftverdünnten Exsiccator verdunstete Lösung hinterliess eine zähflüssige Substanz, die auch nach langer Zeit keine feste Ausscheidung zeigte und durch kein Lösungsmittel in eine fassbare Form zu bringen war.

Zur weiteren Charakteristik des Metanitrothionylphenylhydrazon versuchte ich, an die Stelle des Imidwasserstoffes das Radical Benzyl einzuführen. Dabei konnte ich jedoch nicht direct auf das Hydrazon Benzylchlorid einwirken lassen, da die Hydrazone durch die Einwirkung von Halogenderivaten leicht in Diazoverbindungen übergehen.

[1] Annalen 270, Seite 116 ff.

sondern ich musste in das Nitrophenylhydrazin das Benzyl einführen, indem ich folgende Umsetzungsgleichung als wahrscheinlich annahm:

$$2\,C_6H_4NO_2NH{-}NH_2 + C_6H_5CH_2Cl =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ N\begin{cases}NH_2\\ C_7H_7\end{cases}\end{cases} + C_6H_4NO_2NH-NH_2, HCl.$$

Zu diesem Zwecke wurden 10 g des freien Nitrophenylhydrazins mit 4 g Benzylchlorid übergossen und mehrere Stunden im Oelbade auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das dunkle Reactionsprudukt, welches im Kölbchen einen festen Kuchen bildete, wiederholt mit siedendem Aether extrahirt, bis dieser nicht mehr gefärbt erschien. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine dunkelrothbraune zähe Flüssigkeit zurück, die nach 48 Stunden eine reichliche Ausscheidung kleiner Krystalle zeigte. Zur Entfernung der grösstentheils aus Benzylchlorid bestehenden Mutterlauge wurde der Krystallbrei auf Thonscherben getrocknet und in Alkohol-Aether gelöst, woraus sich reichliche Mengen nadelförmiger Krystalle ausschieden, die nach dem Auswaschen und Trocknen kleine goldgelbe geruchlose Nädelchen bildeten.

Diese Krystalle waren absolut unlöslich in verdünnter, wie in conc. Salzsäure, wodurch sie äusserlich gar nicht verändert wurden. Desgleichen unlöslich waren sie in Natronlauge und Alkohol. In Eisessig lösten sie sich beim Erwärmen sehr leicht und krystallisirten daraus in langen haarförmigen hellgelben Büscheln, die bei 142° schmolzen.

Da sie Fehling'sche Lösung selbst beim Erhitzen nicht mehr reducirten, so lag die Vermuthung nahe, dass der entstandene Körper nicht das erwartete benzylirte Nitrophenylhydrazin war, was auch die Stickstoffbestimmungen bestätigten.

I. 0,1632 g Substanz gaben 19 ccm feuchten N bei 20° und 757 mm, entsprechend 13,26 % N.

II. 0,2166 g Substanz gaben 23,5 ccm Stickstoff bei 17° und 751 mm, entsprechend 12,43 % N.

III. 0,1441 g Substanz gaben 15,8 ccm feuchten N bei 21° und 762 mm, entsprechend 12,51 % N.

Danach hatte sich bei der Reaction ein

Benzylmetanitranilin

gebildet, das bisher noch nicht bekannt war, und worauf die gefundenen Werthe sehr gut stimmen.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_6H_4<^{NH-C_7H_7}_{NO_2}$	I.	II.	III.
	13,26,	12,43,	12,51.
N % 12,28 %.			

Ein Versuch, diese Verbindung mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, lieferte kein fassbares Product.

Versuche zur Reduction von Metanitrothionylphenylhydrazon.

Das dem Metanitrothionylphenylhydrazon entsprechende Amidothionylphenylhydrazon dem ersteren Körper analog aus dem entsprechenden Hydrazin darzustellen, war nicht möglich, da bisher alle Versuche[1], das Nitrophenylhydrazin zum Amidokörper zu reduciren, keinen Erfolg hatten, indem stets Metaphenylendiamin resultirte. Zwar hat Griess[2] in sehr umständlicher Weise aus m-Phenylenoxaminsäure eine Verbindung dargestellt, die er nach deren Bildungsweise für das betreffende Amidohydrazin hält; jedoch ist hierfür der Beweis noch nicht erbracht, da Griess den Körper nicht analysirt hat, was wohl mit dessen äusserer Beschaffenheit zusammenhing. Er

[1] Ber. XXII, 2815.

[2] Ber. XVIII, 964.

erhielt ihn nämlich als eine, in trockenem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur bräunlich gefärbte firnissartige Masse, die sich beim Erwärmen in ein Oel verwandelte.

Es schien mir daher nicht uninteressant zu sein, zu untersuchen, ob sich vielleicht durch Reduction des Metanitrophenylthionylhydrazins ein entsprechendes Amidophenylhydrazin erhalten liesse, da sicher zu erwarten war, dass bei der Reduction auch die SO-Gruppe durch Wasserstoff ersetzt wurde.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Proben des Hydrazons mit Zinn und Salzsäure, später auch mit Eisessig und Eisenfeilspänen bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme zu reduciren versucht. Stets wurde dabei der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff abgespalten, erkennbar am Geruch und Ausfallen von Schwefelzinn. Nach dem vollständigen Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung hinterblieb eine dunkelgefärbte, theilweise krystallinische Masse, welche zwar Fehling'sche Lösung reducirte, aber durch kein Lösungsmittel rein zu erhalten war. Eine andere Probe der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Nach dem Verjagen desselben blieb ein dunkelrothbraunes dickflüssiges Oel zurück von intensiv bitterem Geschmack, welches grosse Aehnlichkeit hatte mit der oben erwähnten, von Griess beschriebenen Verbindung. Da die Lösung dieses Oeles in bekannter Weise mit Thionylanilin behandelt, keine Ausscheidung ergab, und das Oel in eine andere fassbare Form nicht zu bringen war, so wurde die weitere Untersuchung desselben aufgegeben.

Es scheint also, dass die Amidohydrazine, was sich auch bei der weiter unten beschriebenen Orthoverbindung bestätigte, noch difficiler sind, als die entsprechenden Diamine.

Orthonitrothionylphenylhydrazon.

Diese Verbindung liess sich ebenso leicht, wie die vorige mittels Thionylanilin erhalten. Beim Schütteln der in verdünnter Essigsäure gelösten Base mit Thionylanilin schied sich nach einiger Zeit das Hydrazon in kleinen, zu Klumpen geballten röthlichen Krystallen aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser längere Zeit gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte das Orthonitrothionylphenylhydrazon in kleinen rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 128°.

Analyse.

0,2547 g Substanz gaben 0,2953 $BaSO_4$, entsprechend 15,90 % Schwefel.

I. 0,2666 g Substanz gaben 52 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 756 mm, entsprechend 22,1 % N.

II. 0,2012 g Substanz gaben 37,4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 761 mm, entsprechend 21,49 % N.

Berechnet:	Gefunden:	
% S 16,08	15,90	
% N 21,1	I. 22,1	II. 21,49.

Nicht unerwähnt will ich hier lassen, dass die Schwefelbestimmung sowohl dieser, als auch der vorigen Verbindung durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150° ausgeführt wurde. Bei höherer Temperatur springen die Röhren leicht.

Das Verhalten des Orthonitrohydrazons ist bezüglich der Löslichkeit der Metaverbindung ganz ähnlich. Auch

das Verhalten gegen Wasser, Natronlauge und Natriumcarbonat ist das nämliche. Dagegen konnte ich hier mit Brom ein Perbromid nicht erhalten.

In Thionylchlorid, mit dem es bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagirte, löste sich das Hydrazon beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe auf, gab aber beim nachherigen Versetzen mit Aether keine Ausscheidung. Nach dem Verdunsten des Aethers und Verjagen des Thionylchlorids blieb eine dunkelrothe, etwas zähe Krystallmasse zurück, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sich als das unveränderte Hydrazon erwies.

Ebenso wenig wurde die Verbindung von Acetylchlorid und Phosphortrichlorid zersetzt, was auf eine grosse Beständigkeit des Hydrazons schliessen lässt. Grund hierfür ist offenbar die Stellung der Nitrogruppe im Molekül, eine Erscheinung, auf die ich weiter unten bei einer anderen Gelegenheit noch einmal zurückkommen werde. Im gewissen Gegensatz dazu bemerkt Siebert[1], dass die Orthoverbindungen der nitrirten Aniline die unbeständigsten, die Metaverbindungen dagegen die beständigsten Thionylamine liefern.

Versuche zur Reduction des Orthonitrothionylphenylhydrazons.

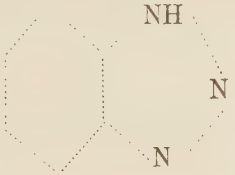
Durch Kochen von salzsaurem o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung mit Thionylanilin erhielt Buntrock[2] das bereits früher von Hinsberg[3] entdeckte „Piazthiol“,

[1] Inaug.-Dissert., Rostock 1893.
[2] Inaug.-Dissert., Rostock 1892.
[3] Ber. XXII, 2899.

in welchem ein durch ein Atom Schwefel, zwei Atome Kohlenstoff und zwei Atome Stickstoff gebildeter fünfgliedriger Ring enthalten ist. Es schien mir nicht unwahrscheinlich zu sein, dass sich ein ähnlicher Ring aus dem Orthonitrothionylphenylhydrazon durch Reduction der Nitro- zur Amidogruppe und Wasseraustritt erhalten liesse.

Leider verliefen die Versuche resultatlos, weil bei Anwendung jedes Reductionsmittels stets der Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wurde, wie das bereits bei der isomeren Metaverbindung der Fall war.

Trotzdem setzte ich die Reductionsversuche noch fort, in der Hoffnung, so schliesslich zu einem Körper zu gelangen, welcher eine ringförmige Bindung von drei Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen enthielte,



doch verliefen die langwierigen und mannigfachen Versuche, die ich sowohl mit der Thionylverbindung, als auch der Hydrazinbase mit Zinn und Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Zinkstaub und Essigsäure und schliesslich mit krystallisirter phosphoriger Säure anstellte, ebenso resultatlos, wie die Reductionsversuche bei der Metaverbindung.

Bei der Einwirkung von krystallisirter phosphoriger Säure auf salzsaures Orthonitrophenylhydrazin erhielt ich das neutrale phosphorigsaure Salz dieser Verbindung. Dabei verfuhr ich in folgender Weise. Salzsaures Orthonitrophenylhydrazin wurde mit Wasser und Alkohol übergossen und mit krystallisirter phosphoriger Säure versetzt. Nach 48stündiger Einwirkung wurde das Product auf dem Wasserbade zur vollständigen Lösung gebracht und nach dem Erkalten mit Aether versetzt. Bald nach Zusatz desselben schied sich eine reichliche Menge feiner Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 160° zeigten. Dieselben färbten intensiv gelb und reducirten Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Chlor war darin nicht mehr nachweisbar. Die Vermuthung, dass der so entstandene Körper das bislang noch nicht bekannte

phosphorigsaure Salz des Orthonitrophenylhydrazins

war, bestätigte sich durch die angestellten Untersuchungen. Da Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung, wie Oster[1] nachwies, kein Quecksilberchlorid reducirt, so konnte in der salzsauren Lösung der Verbindung die phoshorige Säure leicht durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden.

Analyse.

0,2087 g Substanz gaben 0,0599 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0167 P = 8,0 %, welcher Werth zu der Formel

$$(C_6H_4NO_2NH-NH_2)2H_3PO_3$$

führt, welche 8 % P verlangt.

Parachlorthionylphenylhydrazon.

Das zu diesem Versuch erforderliche p-Chlorphenyl-

[1] Inaug.-Dissert., Rostock 1890.

hydrazin, welches zuerst Elsinghorst[1] nach der Methode von Fischer aus Chloranilin dargestellt hat, dabei aber nur die Hälfte der berechneten Ausbeute erhielt, versuchte ich nach der Methode von V. Meyer mittels Zinnchlorür und conc. Salzsäure analog der von Bischler[2] für das Metanitrophenylhydrazin beschriebenen Weise zu erhalten, was auch sehr gut gelang, da ich fast 80 % der theoretischen Ausbeute erhielt.

Das entsprechende p-Chlorthionylphenylhydrazon liess sich leicht durch Schütteln der in Essigsäure gelösten Base mit Thionylanilin erhalten. Die ausgeschiedenen zusammengeballten Klumpen ergaben aus Alkohol umkrystallisirt grünlichgelbe feine zierliche Nadeln, die eine sehr voluminöse Masse bildeten und bei 159° schmolzen.

Analyse.

0,2014 g angewandte Substanz gaben 0,2470 g $BaSO_4$, entsprechend 16,88 % Schwefel.

0,1911 g Substanz gaben 25,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 764 mm, entsprechend 15,16 % N.

Berechnet:	Gefunden:
% S 16,97	16,88
% N 14,85	15,16.

In seinem Verhalten entsprach dieses Hydrazon ganz den vorher beschriebenen Verbindungen. Von Alkalien wurde es leicht und glatt in p-Chlorphenylhydrazin und schwefligsaures Natrium übergeführt.

Durch Einwirkung von Brom entstand ein gelber krystallinischer Körper, der aus warmem Alkohol in derben Prismen krystallisirte. Nach seinem Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften erwies es sich als identisch

[1] Inaug.-Dissert., Erlangen 1884.
[2] Ber. XXII, Seite 2809.

mit dem bereits von Griess aus den Salzen des Diazochlorbenzols dargestellten

Parachlordiazobenzolperbromid

$C_6H_4ClN:NBr_3$.

0,1828 g Substanz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr vier Stunden auf 150 ° erhitzt, gaben 0,3398 Brom- und Chorsilber.

Bringt man hiervon die für Chlorsilber theoretisch berechnete Menge von 0,0691 g in Abrechnung, so bleiben für Bromsilber 0,2707 g übrig, entsprechend 63,02 %.

Berechnet:	Gefunden:
% Br. 63,24	63,02.

Durch Erhitzen mit Thionylchorid und nachherigem Versetzen mit wasserfreiem Aether erhielt ich das

p-Chlordiazobenzolchlorid

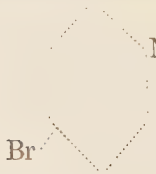
als weisse Krystallmasse von stark hygroskopischer Beschaffenheit.

Analyse.

0,1224 g Substanz gaben 0,1993 g Chlorsilber, entsprechend 40,28 % Chlor.

Berechnet für: $C_6H_4ClN:NCl$	Gefunden:
% Cl 40,57	40,28.

Parabromthionylphenylhydrazon.



Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung, das p-Bromphenylhydrazin, wurde nach den Angaben von L. Michaelis[1] durch directe Bromirung von Phenylhydrazin in rauchender Salzsäure erhalten.

[1] Ber. 1893. Seite 2190.

Diese Base, in essigsaurer Lösung mit Thionylanilin längere Zeit heftig geschüttelt, liefert unter geringen Zersetzungserscheinungen das p-Bromthionylphenylhydrazon in gelben Klumpen. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung schied sich die Verbindung in kleinen verfilzten sattgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 168 ° aus.

Schwefelbestimmung.

I. Angewandte Substanz: 0,1693 g
Gefunden: $BaSO_4$ = 0,1743 g
S = 0,0239 g

Berechnet: S = 13,73 %
Gefunden: S = 14,11 %

II. Angewandte Substanz = 0,1555 g
Gefunden: $BaSO_4$ = 0,1536 g
S = 0,0211 g

Gefunden: S = 13,57 %.

Dieses Hydrazon zeigte das nämliche Verhalten wie die analoge Chlorverbindung. Ausser in heissem Alkohol war es noch leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol. Durch Wasser oder an der Luft veränderte es sich nicht; schnell wurde Zersetzung mit wässrigen Alkalien herbeigeführt.

Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung erhielt ich einen Niederschlag, der, aus warmem Alkohol umkrystallisirt, orangerothe monokline Prismen darstellte und sich als das bereits von Griess[1] durch Bromwasser aus Salzen des Diazobrombenzols erhaltene

Parabromdiazobenzolperbromid

erwies.

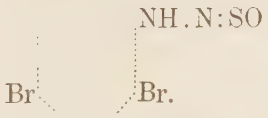
Durch Einwirkung von Thionylchlorid erhielt ich das

p-Bromdiazobenzolchlorid

in kleinen schneeweissen Krystallen.

[1] Jahresberichte 1866, 456.

Dibromthionylphenylhydrazon.



Ausgehend vom Phenylhydrazin stellte ich mir zunächst die Acetverbindung durch Zusammenbringen von 1 Molekül Essigsäureanhydrid und 2 Molekülen Phenylhydrazin her, welche ich durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz rein erhielt. Diese Verbindung wurde nach den Angaben von L. Michaelis[1] in starker Salzsäure gelöst und unter guter Abkühlung mit Brom tropfenweise versetzt.

Zweckmässig bringt man die Acetverbindung in stark abgekühlte Salzsäure und fügt sofort, ohne Lösung abzuwarten, Brom hinzu, da ich die Beobachtung machte, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur und einigem Stehen ein grosser Theil der Acetverbindung in salzsaures Phenylhydrazin verwandelt wurde. Beim Erhitzen des so behandelten Productes erhielt ich das salzsaure Dibromphenylhydrazin in leidlicher Ausbeute.

Die Thionylverbindung liess sich daraus mittelst Thionylanilin in bekannter Weise leicht erhalten. Das Dibromthionylphenylhydrazon war schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung krystallisirte es nach mehreren Tagen in langen, durchsichtigen ziemlich dicken gelben Nadeln, während es aus einer concentrirten Lösung in kleinen, hellgelb gefärbten Nädelchen, sternförmig gruppirt, anschoss. Es sublimirte sehr leicht beim schwachen Erwärmen und schmolz bei 99°.

[1] Ber. 1893, Seite 2150.

Schwefelbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,1513 g

Gefunden: $BaSO_4$ = 0,1176 g

S = 0,0161 g

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,25 %	S = 10,64 %.

Durch Einwirkung von Brom in ätherischer Lösung erfolgte erst nach längerer Zeit Einwirkung und Abscheidung des schon von Griess[1] erhaltenen

Dibromdiazobenzolperbromides

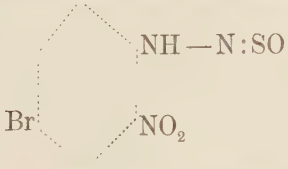
in voluminösen Flocken, welche, aus warmem Alkohol umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln lieferten.

Von Thionylchlorid und Phosphortrichlorid wurde es merkwürdigerweise nicht verändert.

In diesen beiden Reagentien löste es sich leicht schon in der Kälte mit dunkelrother Farbe und gab beim nachherigen Versetzen mit Aether keine Ausscheidung. Beim Verdunsten der Lösung blieb ein Körper zurück, der sich seinem Schmelzpunkt und seinen sonstigen Eigenschaften nach als unverändertes Hydrazon erwies. Eine Wiederholung dieses Versuches bestätigte diese Eigenthümlichkeit.

Alkalien gegenüber kam jedoch diese Beständigkeit nicht zur Geltung. In Natronlauge löste es sich leicht mit gelber Farbe, bis sehr bald gelbe Nädelchen in Flocken ausfielen, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als Dibromphenylhydrazin erwiesen.

Parabromorthonitrothionylphenylhydrazon.



Das dieser Verbindung zu Grunde liegende p-Brom-o-nitrophenylhydrazin ist, wie die eingangs beschriebenen

[1] Jahresberichte 1866, Seite 454.

Nitrophenylhydrazine zuerst von Bischler[1] nach analogem Verfahren aus Bromnitranilin dargestellt worden, welche Methode ich ebenfalls benutzte. Das hierzu erforderliche Bromnitranilin stellte ich durch langsames Eintröpfeln einer kalten mit Eisessig bereiteten Lösung von Bromanilin in ein kaltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig dar[2]. Auch nach der Methode von Fischer unter Anwendung von Natriumsulfit und nachheriger Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt ich diese Verbindung, wenn auch in geringerer Ausbeute.

Die Darstellung des Thionylhydrazons wurde wieder mit Thionylanilin vorgenommen und das erhaltene Product aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt die Verbindung in kleinen sattgelb gefärbten Warzen vom Schmelzpunkt 157 °.

Schwefelbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,1377 g

Gefunden: $BaSO_4$ = 0,1149 g

S = 0,0157 g

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,51 %	S = 11,40 %.

Bezüglich der Eigenschaften zeigte die Verbindung keine Abweichung. So gab sie mit Natronlauge und nachherigem Zusatz von Schwefelsäure die charakteristische Thionylreaction, mit Brom das schon bekannte Perbromid und mit Thionylchlorid das entsprechende Diazobenzolchlorid, welches sich im Exsiccator schon nach kurzer Zeit von selbst zersetzte.

Anschliessend an diese Verbindung will ich noch einige Versuche zur Darstellung des bislang noch nicht bekannten isomeren Parabrommetanitrophenylhydrazins mittheilen, obgleich dieselben nicht zu dem gewünschten Resultat geführt haben.

[1] Ber. XXII b, Seite 2816.

[2] Hübner, Annalen 209, 358.

5 g p-Brom-m-nitranilin, welches ich nach Nölting[1] aus Bromanilin, gelöst in conc. Schwefelsäure, durch Nitriren mit conc. Salpetersäure in der Kälte herstellte, wurden in 50 g conc. Salzsäure, worin es fast unlöslich ist, suspendirt und zu dem unter 0° abgekühlten Gemisch eine Lösung von 1,6 g Natriumnitrit tropfenweise unter gutem Umrühren zugesetzt. Nach einigem Stehen war die Flüssigkeit vollständig klar, ein Beweis, dass das Salz vollständig in die Diazoverbindung übergegangen war. Hierzu wurden 10 g Zinnchlorür, in dem gleichen Gewicht conc. Salzsäure gelöst, tropfenweise unter gutem Umrühren zugegeben. Bei jedem Tropfen schied sich ein fester Körper in voluminösen gelben Flocken aus, offenbar ein Zinndoppelsalz.

Abgesaugt, wurde das Salz in heissem Wasser gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und heiss vom Schwefelzinn filtrirt. Aus dem stark eingeengten Filtrat schied sich beim Erkalten ein Körper in Krusten ab, der voraussichtlich das salzsaure Salz des Hydrazins sein musste, merkwürdigerweise aber Fehling'sche Lösung nicht reducirte. Nach dem Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether schied sich eine Verbindung aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde und feine gelbe Nadeln bildete, die denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial besassen. In der That war kein Hydrazin entstanden, sondern es lag wieder das Ausgangsmaterial vor, wie die vorgenommene Stickstoffbestimmung bewies.

Angewandte Substanz: 0,1513 g.
Gefunden bei 761 mm und 12° C:N = 16,8 ccm.
Gefunden: N = 13,19 %
Berechnet für $C_6H_3NO_2BrNH_2$: N = 12,90 %.

[1] Ber. XVII, 266.

Offenbar war also der aus dem Bromnitranilin entstandene Diazokörper beim Zusatz des Zinnchlorürs unter Abspaltung von Ammoniak wieder rückwärts zum Bromnitranilin reducirt, welcher Umstand zweifelsohne mit der Stellung der Nitrogruppe im Molekül zusammenhängt.

Es würde unstreitig von hohem Interesse sein, an der Hand genauer Untersuchungen zu constatiren, inwieweit Nitrogruppen im Molekül andere Substituenten desselben Moleküls zu beeinflussen im Stande sind in Bezug auf Reactionen und Säurecharakter. Mit Sicherheit würde man natürlich nur dann darüber urtheilen können, wenn man eine grosse Anzahl Vergleichsobjecte zur directen Prüfung in Händen hätte.

Einen weiteren Beweis dafür, dass für das Nicht-Zustandekommen des Hydrazins lediglich die zur Amidogruppe in Metastellung sich befindliche Nitrogruppe den Grund bildete, zeigte der Versuch, das Hydrazin nach der Methode von E. Fischer mit Natriumsulfit darzustellen, was bei der isomeren Orthoverbindung sehr gut gelang. Beim Versetzen der stark abgekühlten Diazolösung mit Natriumsulfit trat nämlich unter Schäumen Zersetzung ein, ähnlich wie ich das bei dem eingangs erwähnten Versuche zur Herstellung von Paranitrophenylhydrazin beobachtet hatte.

Da nach den Untersuchungen von E. Fischer und L. Michaelis[1] starke Salzsäure im allgemeinen die directe Bromirung der aromatischen Hydrazine ermöglicht, stellte ich in der Erwartung, durch Einwirkung von Brom auf Metanitrophenylhydrazin zu dem gewünschten Körper zu gelangen, noch einen dritten Versuch an.

10 g Metanitrophenylhydrazin wurden unter gleichmässiger Vertheilung in 100 g conc. Salzsäure und guter Kühlung mit 10 g Brom tropfenweise versetzt und der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden auf Glaswolle

[1] Ber. 1893, Seite 2190.

abfiltrit und mit conc. Salzsäure gewaschen. Der Niederschlag löste sich nicht in kaltem Wasser, während sich beim Erwärmen Bromdämpfe entwickelten.

In dem Filtrate, welches nach Analogie die eventuell gebildete Diazoverbindung enthalten müsste, entstand auf Zusatz von Zinnchlorür keine Ausscheidung.

Obiger Niederschlag wurde nun in warmem Alkohol gelöst. Nach 24 Stunden hatten sich reichlich Krystalle ausgeschieden, die beim Erhitzen heftig verpufften und beim Kochen mit Wasser Bromdämpfe entwickelten, was den Gedanken an ein gebildetes Perbromid nahe legte. Die ziegelrothen prismatischen Krystalle, mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet, schmolzen bei 83° unter Zersetzung.

Zur Aufklärung der Verbindung wurde eine Brombestimmung ausgeführt, welche auch gleichzeitig als Controle dafür dienen sollte, ob das Brom nur oxydirend oder gleichzeitig auch substituirend gewirkt hatte.

Angewandte Substanz: 0,1922 g
Gefunden: $AgBr = 0{,}2778$ g
$Br = 0{,}1182$ g

Berechnet für $C_6H_4NO_2N:NBr_3$ $Br = 61{,}54\,\%$
Gefunden: $Br\,\% = 61{,}49\,\%$.

Brom hatte also nur oxydirend gewirkt, und der entstandene Körper war der Analyse und dem Schmelzpunkte nach das Metanitrodiazobenzolperbromid.

Darstellung der Benzoësäurethionylhydrazone

allgemeine Formel: $C_6H_4 - COOH - NH - N:SO$.

Ehe ich zur näheren Beschreibung der einzelnen Thionylverbindungen übergehe, halte ich es für zweckmässig, einige einleitende Worte vorangehen zu lassen.

Bei den Untersuchungen über die Einwirkung von Thionylchlorid auf m-Amidobenzoesäure erhielt

Siebert[1] keine reine Thionylverbindung, sondern nur ein Gemenge, das hauptsächlich aus dem Anhydrid der Amidobenzoësäure nebst Spuren einer Thionylverbindung dieses Anhydrids bestand. Die Ursache dafür, dass die Reaction nicht wie bei einem glatt sich umsetzenden aromatischen Amin verlief, glaubte Siebert auf den sauren Charakter der Amidosäure zurückführen zu müssen, da er aus dem Methyl- resp. Aethylester der m-Amidobenzoësäure glatt nach dem für die Thionylamine üblichen Verfahren den Thionyl-m-amidobenzoësäureäthylester

$$C_6H_4 \begin{cases} N:SO \\ COO-C_2H_5 \end{cases}$$

als Oel, den Methylester als krystallinische Verbindung erhielt.

Wenn die Vermuthung, dass für das Nicht-Zustandekommen der Thionylamidobenzoësäure allein der saure Charakter des Amins die Schuld trug, sich als richtig erwies, so war zu erwarten, dass von den Hydrazinbenzoësäuren wegen ihres entschieden basischen Charakters sich leicht die Thionylhydrazone würden darstellen lassen, was in der That auch durch die angestellten Untersuchungen bestätigt wurde.

Benzoësäuremetathionylhydrazon.

Zur Darstellung der m-Hydrazinbenzoësäure als Ausgangsmaterial benutzte ich anfänglich die von P. Griess[2] beschriebene etwas umständliche Methode, bis es mir

[1] Inaug.-Dissert., Rostock 1893.
[2] Ber. IX, 1653.

gelang, diese Verbindung auch nach dem von E. Fischer[1] für die Paraverbindung angegebenen Verfahren durch Diazotirung von m-Amidobenzoësäure in salzsaurer Lösung, Ueberführen in das sulfosaure Salz und Reduciren mit Zinkstaub darzustellen. Aus der filtrirten und stark abgekühlten Flüssigkeit erhielt ich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure das salzsaure Salz der m-Hydrazinbenzoësäure in leidlicher Ausbeute.

Die Darstellung des Benzoësäurethionylhydrazons gelang am besten durch Lösen des salzsauren Salzes in warmem Wasser, Zusatz von Alkohol und heftiges Schütteln mit überschüssigem Thionylanilin, worauf sich die Thionylverbindung in feinen gelblichen Krystallen ausschied, nicht wie bei allen bisher dargestellten Hydrazonen in zusammengeballten Klumpen.

Die Verbindung löste sich verhältnissmässig schwer in heissem Alkohol, aus dem sie in kleinen glänzenden gelben Krystallblättchen krystallisirte, und war fast unlöslich in Benzol, Aether und Petroläther. Sie schmolz bei 231° unter gleichzeitiger Zersetzung. Im Reagensglase erhitzt, zersetzte sie sich beim Schmelzen explosionsartig.

Schwefelbestimmung.

Angewandte Substanz: 0,1971 g

Gefunden: $BaSO_4$ = 0,2312 g

S = 0,0317 g.

Berechnet:	Gefunden:
S = 16,16 %	S = 16,08 %.

Das Hydrazon gab die allgemeine Thionylreaction, d. h. es entwickelte beim Versetzen mit Natronlauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure reichlich schweflige Säure. Bei umgekehrter Anwendung der Reagentien bildete sich zuerst schweflige Säure und dann das Hydrazin.

Beim Zusammenbringen der in Aether suspendirten Verbindung mit Brom erfolgte nur langsame Einwirkung,

[1] Annal. 212, Seite 333.

bis sich schliesslich nach 24 Stunden ein krystallinischer Körper gebildet hatte, der durch Waschen mit Aether von anhängendem Oele befreit wurde und sich als das

Diazobenzoësäureperbromid

erwies, das schon Griess[1] beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Diazobenzoësäurenitrat mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure als öligen, bald zu gelben Prismen erstarrenden Niederschlag erhalten hatte.

In Thionylchlorid löste sich das Hydrazon in der Wärme leicht zu einer dunkelrothen klaren Flüssigkeit, die beim Versetzen mit Aether gelblich weisse Flocken ausschied, welche abfiltrirt und mit Aether gewaschen jedenfalls das entsprechende Diazobenzolchlorid darstellten, aber nicht analysirt werden konnten, da sie sich bald im Exsiccator unter Zurücklassung einer schmierigen Masse zersetzten.

Benzoësäureparathionylhydrazon.

Ausgehend von der Amidodracylsäure stellte ich die Hydrazinbenzoësäure nach dem Verfahren von E. Fischer[2] her, durch Diazotiren, Ueberführen in das sulfosaure Salz und Reduction mit Zinkstaub. Anfänglich schied ich aus dem gut gekühlten Filtrat nach der Vorschrift das Hydrochlorat der Hydrazinsäure durch gasförmige Salzsäure ab, bis ich später fand, dass man weit schneller und mit besserer Ausbeute zum Ziele kam, wenn man die vom Zinkstaub filtrirte Flüssigkeit auf etwa 60° erwärmte und mit der gleichen Menge conc. Salzsäure versetzte.

[1] Annal. CXXXV, 121.
[2] Ber. XIII, 679.

Dieses salzsaure Salz oder die mit Essigsäure versetzte freie Säure in bekannter Weise mit Thionylanilin behandelt, lieferte das Thionylhydrazon in kleinen gelblichen Krystallen. Mit Wasser gut ausgewaschen, war der Körper beim Auflösen in Alkohol schwer löslich, schied sich jedoch, einmal gelöst, nicht eher aus, bis der Alkohol fast verdunstet war. Das aus kleinen gelblichen Krystallnadeln bestehende Hydrazon schmolz bei 258° unter gleichzeitiger Zersetzung. Es zeigte das nämliche Verhalten wie die isomere Metaverbindung. Schnell und vollständig wurde auch hier die Abspaltung des Thionylrestes durch wässrige Alkalien herbeigeführt.

Bezüglich der Bildung des Perbromides und des Diazobenzolchlorids gilt hier ganz das nämliche, wie bei der vorigen Verbindung.

Schwefelbestimmung.

Verbrauchte Substanz:	= 0,1624 g
Gefundene Menge $BaSO_4$:	= 0,1898 g
Berechnet an Schwefel daraus:	= 0,02606 g.

Gefunden:	Berechnet:
16,04%	16,16%.

Benzoësäureorthothionylhydrazon.

Die hierzu erforderliche Orthohydrazinbenzoësäure stellte ich analog der vorigen nach den Angaben von E. Fischer[1] aus der Anthranilsäure her, mit der Modification, das salzsaure Salz nicht durch gasförmige Salzsäure auszuscheiden, da auch hier durch Zusatz von conc. Salzsäure in grossem Ueberschusse das salzsaure

[1] Ber. XIII, 679.

Salz der Hydrazinsäure unter reichlicher Schwefeldioxydentwickelung in guter Ausbeute ausfiel.

Mit grosser Leichtigkeit bildete sich auch hier durch Schütteln mit Thionylanilin unter Rückbildung von Anilin das entsprechende Hydrazon. Aus heissem Alkohol, worin es sich sehr schwer löste, schied es sich erst nach längerem Stehen in gelben Nadeln aus. Aus einem Gemisch von $^1/_3$ Alkohol und $^2/_3$ Wasser krystallisirte die Verbindung nach längerer Zeit in zarten langen blassgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Schwefelbestimmung.

Verbrauchte Substanz: = 0,1537 g
Gefundene Menge $BaSO_4$: = 0,1808 g
entsprechend Schwefel: = 0,0248 g

Berechnet:	Gefunden:
16,16 % S	16,13 % S.

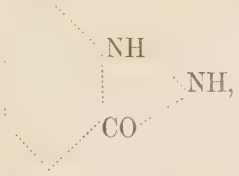
Bezüglich der Reactionen dieser Verbindung gilt das gleiche, wie bei den beiden Isomeren.

In Natronlauge lösten sich diese drei Hydrazone zunächst klar auf, bald jedoch erfolgte Trübung. Vollständig klar lösten sie sich schon in der Kälte in Natriumcarbonat; auf Zusatz von Salzsäure erfolgte keine Ausscheidung, jedoch trat deutlich der Geruch nach Schwefeldioxyd auf.

Bei langsamen Erwärmen im Oelbade zersetzte sich das Benzoesäureorthothionylhydrazon bei etwa 155° explosionsartig, unter Ausscheidung eines weissen Dampfes, der deutlich nach schwefliger Säure roch. Nach dem Abkühlen zeigte sich im oberen Theile des Gefässes ein Sublimat von glänzenden Nadeln, während die Substanz auf dem Boden des Kölbchens eine Schmelze von blasiger Beschaffenheit bildete. Dieselbe löste sich leicht in heissem Alkohol bis auf einen geringen Rückstand, der sich als unreiner Schwefel erwies. Aus dem Filtrat schieden sich beim Verdunsten braungefärbte unreine Krystalle aus, die, von der braunen Mutterlauge abgepresst, in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht

wurden. Aus dem vollständig wasserklaren Filtrat schied sich beim Verdunsten eine beinahe farblose compacte Krystallmasse ab. Die Verbindung reducirte Fehling'sche Lösung nicht mehr, gab mit wässriger Silbernitratlösung einen aus Nadeln bestehenden Niederschlag und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bereits in der Kälte einen Silberspiegel. In derselben Weise verhielt sich das oben erwähnte Sublimat.

Nach diesen Eigenschaften und dem für Stickstoff gefundenen Werth charakterisirte sich diese Verbindung als das bereits von E. Fischer[1] erhaltene Anhydrid:



wobei offenbar eine Umlagerung eines Wasserstoffatomes stattgefunden hatte, welche Erscheinung nicht grade ungewöhnlich ist.

Stickstoffbestimmung.

0,2122 g Substanz gaben 40 cbcm Stickstoff bei 20° C und 757 m Barometerstand, entsprechend 21,47 % N.

Berechnet: 20,9 % N.

Versuche zur Herstellung des Bariumsalzes der Benzoësäurethionylhydrazone.

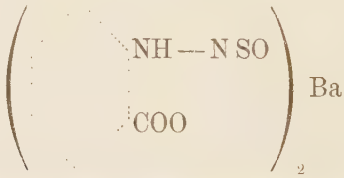
Da die Meta- und Orthohydrazinbenzoësäure (von der Paraverbindung habe ich darüber keine Angaben gefunden) trotz ihres basischen Charakters noch leicht mit den Alkalien und alkalischen Erden Salze bilden, so konnte man dies von den Hydrazonen umsomehr erwarten, da in ihnen der basische Charakter durch die Thionylgruppe sehr geschwächt oder ganz aufgehoben ist.

[1] Ber. XIII 681 und XV 2254.

Das Natriumsalz auf directem Wege durch Natronlauge oder Natriumcarbonat zu erhalten, war von vornherein nicht möglich, da durch diese Reagentien die Thionylhydrazone unter Abspaltung von Schwefeldioxyd zerstört werden. Aussichtsvoller erschien es, die Bariumsalze darzustellen; obgleich auch dies nicht gelang, will ich die zu diesem Zwecke angestellten Versuche anführen, da sie immerhin einiges Interesse bieten. Die Versuche beziehen sich auf alle drei Säuren in gleicher Weise.

Die freie Säure wurde in Wasser mit reinem, durchaus chlorfreiem kohlensauren Barium gekocht und die abfiltrirte und erkaltete Lösung des Bariumsalzes mit Thionylanilin heftig geschüttelt, wobei nach kurzer Zeit ein schwach gelb gefärbter Körper in kleinen Krystallen ausfiel. Derselbe war leicht löslich in Säuren und entwickelte beim Erwärmen mit Schwefelsäure den Geruch nach Schwefeldioxyd.

Die für den Körper erwartete Formel



ergiebt für Barium einen theorethischen Werth von 25,8 %. Mehrere Schwefelbestimmungen jedoch ergaben ganz verschiedene Werthe, je nachdem der Niederschlag längere oder kürzere Zeit ausgewaschen war.

1) 0,4032 g Substanz gaben 0,2143 $BaSO_4$, entsprechend 31,2 % Ba.

2) 0,3121 g Substanz gaben 0,1223 $BaSO_4$, entsprechend 39,18 % Ba.

3) 0,3090 Substanz gaben 0,2786 $BaSO_4$, entsprechend 53,01 % Ba.

Da das erhaltene Product offenbar aus zwei verschieden löslichen Substanzen bestand, so wurde es längere Zeit mit warmem Wasser und Alkohol ausgewaschen und

dann der Rückstand, sowie das eingedampfte Filtrat für sich untersucht. Nach dem Einengen des Filtrats hinterblieb eine gelbliche krystallinische Masse, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig rein erhalten und als freie Hydrazinbenzoësäure erkannt wurde, während der in Wasser unlösliche Rückstand reines schwefligsaures Barium war.

Der Vorgang würde sich vielleicht in folgender Weise ausdrücken lassen:

$$1)\ C_6H_5N{:}SO + (C_6H_4N_2H_3COO)_2Ba + 2H_2O = BaSO_3 + 2C_6H_4N_2H_3COOH + C_6H_5NH_2.$$

$$2)\ C_6H_5NH_2 + C_6H_5N{:}SO + H_2O = (C_6H_5NH_2)_2SO_2.$$

Auch der Versuch, das Bariumsalz durch Zerreiben der Thionylverbindung im Mörser mit Bariumcarbonat und Wasser zu erhalten, hatte nicht den gewünschten Erfolg, indem aus dem Filtrat nur die freie Säure auskrystallisirte. Darnach schien es, dass die Benzoësäurethionylhydrazone ebenso leicht durch Bariumcarbonat, wie durch Natriumcarbonat und Natronlauge zerstört wurden.

Zum Schluss will ich noch den Versuch über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Piperazyldihydrazin

$$H_2N-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N-NH_2$$

erwähnen, obgleich derselbe zu keinem positiven Resultat geführt hat.

Ausgehend vom Piperazin stellte ich zunächst durch Natriumnitrit die Dinitrosoverbindung[1] und daraus nach

---

[1] Ber. XXIV, 2400.

den Angaben von Schmidt und Wichmann[1] durch Zinkstaub und Essigsäure das salzsaure Salz des Piperazyldihydrazins dar, woraus ich durch Verreiben mit Kalilauge und darauf folgende Destillation die freie Base erhielt.

Wenn man zur Gewinnung des Piperazyldithionylphenylhydrazons das salzsaure Salz des Hydrazins mit essigsaurem Natron- oder die freie Base mit Essigsäure versetzte und mit Thionylanilin schüttelte, wie dies bei den vorher beschriebenen Hydrazonen geschah, so färbte sich die Flüssigkeit zunächst intensiv gelb, wurde aber nach kurzer Zeit vollkommen farblos, ohne dass irgend eine Ausscheidung erfolgte.

Um die Verbindung eventuell nach der anderen Methode zu erhalten, wurden 5 g Base (3 Moleküle) in etwa der zwanzigfachen Menge Chloroform gelöst, da sie in Aether unlöslich ist, und mit 1,8 g (1 Molekül) Thionylchlorid, in der doppelten Menge Chloroform gelöst, tropfenweise und unter guter Abkühlung versetzt. Es schied sich sofort ein weisser flockiger Körper aus. Nach 24 Stunden wurde ein Theil filtrirt und das Filtrat verdunsten gelassen, wobei aber nur eine ganz geringe zähe Masse zurückblieb; der Haupttheil wurde auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit, wobei ein weisser Rückstand hinterblieb, der, mit Wasser versetzt, bis auf eine geringe harzige Menge in Lösung ging. Letztere, längere Zeit gewaschen, krystallisirte aus Alkohol in kleinen Blättchen, deren geringe Menge aber zu einer Analyse nicht ausreichte. Bei zwei weiteren in derselben Weise vorgenommenen Versuchen blieb nach dem Ausschütteln mit Wasser gar kein Rückstand mehr und beim Eindampfen der wässrigen Lösung blieb ein etwas zäher krystallinischer Körper zurück, der sich nach zweimaligem Umkrystallisiren nach seinen Eigenschaften und der Chlorbestimmung als reines salzsaures Piperazyldihydrazin charakterisirte.

---

[1] Ber. XXIV, 3245.

Chlorbestimmnng.

0,2313 g angewandte Substanz
0,3492 g gefundenes Ag Cl,
daraus berechnet 0,08664 Cl.

Gefunden:	Berechnet:
37,35 % Cl.	37,56 % Cl.

Vielleicht wird das Thionylhydrazon des Piperazyldihydrazins schon durch Wasser zersetzt, wie dies auch bei dem Thionyldiäthylhydrazon der Fall ist.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im Juni 1894.